

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 31 日現在

機関番号：82626

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2011～2012

課題番号：23850021

研究課題名（和文） リン酸塩ガラス電解質を用いた中温作動燃料電池の開発

研究課題名（英文） Development of Intermediate Temperature Fuel Cell using Phosphate Glass Electrolytes

研究代表者

鷲見 裕史 (HIROFUMI SUMI)

独立行政法人産業技術総合研究所・先進製造プロセス研究部門・研究員

研究者番号：80613257

研究成果の概要（和文）：

本研究では、BaO-ZnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラスにおいて、添加元素や合成温度がリン酸構造やプロトン伝導性に及ぼす影響について詳しく調べた。Ba を Zn で置換するとリン酸分岐構造から直鎖構造に変化し、プロトン移動度が向上した。また、合成温度の低下に伴ってプロトン濃度が上昇した。800℃で合成した 30 mol%ZnO-70 mol%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラス電解質を用いて燃料電池を試作したところ、250℃で  $1 \times 10^{-3}$  S/cm の導電率および 0.4 mW/cm<sup>2</sup> の出力が得られた。ガラス構造は、プロトン伝導性に強く影響を及ぼすことが明らかになった。

研究成果の概要（英文）：

In this study, glass structure was investigated by nuclear magnetic resonance (NMR), and proton conductivity was measured for BaO-ZnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses synthesized at various temperatures. A branched phosphate structure was transformed into a chain phosphate structure by substituting Ba with Zn, which caused the improvement of proton mobility. Mobile proton concentration increased by lowering the synthesis temperature. The protonic conductivity of  $1 \times 10^{-3}$  S/cm and electric power of 0.4 mW/cm<sup>2</sup> were obtained at 250℃ for a fuel cell using 30 mol%ZnO-70 mol%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glass electrolyte synthesized at 800℃. The glass structure strongly affected the protonic conductivity.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2011年度	1,300,000円	390,000円	1,690,000円
2012年度	1,200,000円	360,000円	1,560,000円
総計	2,500,000円	750,000円	3,250,000円

研究分野：化学

科研費の分科・細目：無機工業材料

キーワード：燃料電池、エネルギー効率化、電気化学

## 1. 研究開始当初の背景

燃料電池は、電解質の種類によってリン酸形(PAFC)、熔融炭酸塩形(MCFC)、固体高分子形(PEFC)、固体酸化物形(SOFC)等に分類される。この内、電解質が固体であるPEFC、SOFCは、運搬可能な数Wクラスから火力発電所代替の数MWクラスまで幅広い適用が可能であることから、国内外で精力的に研究開発が行

われている。図1に各電解質の導電率の温度依存性を示す。現在、PEFCで用いられている電解質は、Nafion®等のフッ素系高分子膜である。この高分子膜は、80℃(353K)以下の温度域では高い導電率を示すが、80℃以上の温度域では導電率が低下することが知られている。高分子膜では膜中の水を介してプロトン(H<sup>+</sup>イオン)が伝導するが、80℃以上の温度

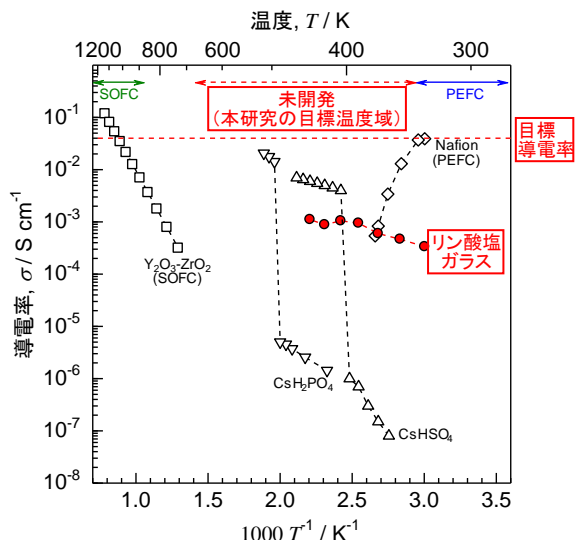


図1 各電解質の導電率の温度依存性

域では脱水が進行してしまうため、性能低下が起こると考えられている。従って、一般的にPEFCは80°C以下の温度で運転されるが、家庭用熱電併給システムでは貯湯温度が上げられない、自動車駆動用システムでは冷却用の巨大ラジエータが必要になる等の問題が生じている。一方、SOFCは全ての燃料電池の中で最も高い発電効率が期待されているが、600°C以下の温度域では十分な導電率が得られないため、600°C(873 K)以上の高温で運転される。高温域では高価な耐熱材料が必要、急速起動停止が困難、耐久性に乏しい等の問題がある。

近年、100~400°Cの中温域で作動する燃料電池用電解質の研究開発が盛んに行われている。この内、CsHSO<sub>4</sub>やCsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>等の結晶性無機材料は、高分子膜よりも耐熱性に優れていることや、水を介さないプロトン伝導を示すことから、有望な電解質材料の一つとして考えられている。しかし、これらの材料はある温度で結晶構造の変態が起こり、図1に示すように低温域では高い導電率が得られないことから、起動時に十分な性能が確保できないことが指摘されている。従って、室温から作動温度までの幅広い領域において高い導電率を有する電解質材料の開発が求められている。

## 2. 研究の目的

名古屋工業大学 阿部教授らは、リン酸塩ガラスがプロトン伝導性を示すことを古くから報告している。一般的に、ガラス内には水がOH基として存在しているが、リン酸塩ガラス内のOH基は水素結合性が強いいため、プロトンの移動度が高いと考えられている。実際に、リン酸塩ガラスを電解質に用いた燃料電池の電解質として作動することも過去



図2 BaO-ZnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラス

に実証した。しかし、添加元素や合成温度がガラス構造に及ぼす影響については明らかになっておらず、プロトン導電率との相関についてもよく分かっていない。本研究では、BaO-ZnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラスに着目し、さらなる性能向上を目指してガラス組成や合成温度を系統的に変化させ、核磁気共鳴(NMR)によってリン酸構造を詳細に調べた。さらに、プロトン導電率や燃料電池特性を評価し、ガラス構造との相関について考察した。

## 3. 研究の方法

公称組成が(30-x) mol%BaO-x mol%ZnO-70 mol%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>となるようにBaCO<sub>3</sub>, ZnO, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(いずれも和光純薬工業)を秤量し、PTFEビーカー内でよく攪拌した後、200°Cのホットプレート上で一晩乾燥させた。混合物をPtるつぽに移し替え、大気中、800, 900または1000°Cで30分間保持し、ステンレス板上に流しこんで急冷、プレスすることによって、図2に示すような無色透明の板状ガラス試料(厚さ約0.8~1 mm)を得た。

ガラス構造はNMRによって調べた。<sup>31</sup>P NMRスペクトル測定は、ガラス粉末を直径7 mmのSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>ローターに詰めてポリイミド樹脂キャップで封止し、Varian INOVA-300, Dotyプローブを用いて、室温にて行った。共鳴周波数は121 MHz、回転速度は7 kHz、パルス時間幅は5.2 μs、減衰時間は60 sに設定した。

プロトン導電率は、板状ガラスの両面に直径6 mmのAu電極を蒸着し、インピーダンスアナライザーAutolab PGSTAT302を用いて、交流四端子法により3%加湿N<sub>2</sub>中にて測定した。また、直径6 mmのPt/C電極を塗布した燃料電池を作製した。3%加湿H<sub>2</sub>および空気(100 mL/min)を燃料極、空気極にそれぞれ流し、150, 200および250°Cにて評価を行った。

## 4. 研究成果

まず初めに、BaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>ガラスに対してBaをZnに置換した時のガラス構造とプロトン導

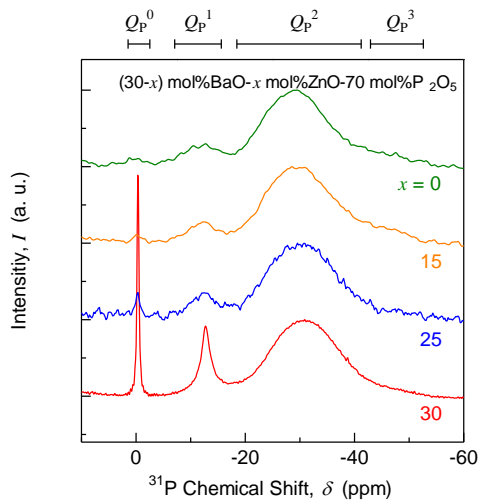


図3  $^{31}\text{P}$  NMR スペクトル(1)

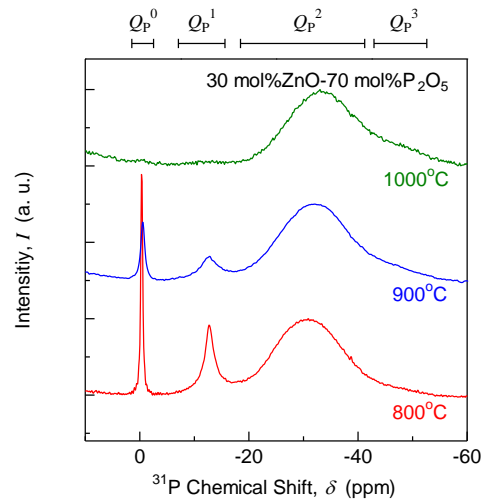


図5  $^{31}\text{P}$  NMR スペクトル(2)

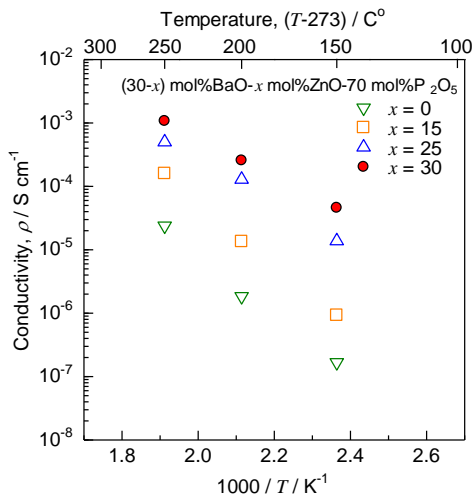


図4 プロトン導電率の温度依存性(1)

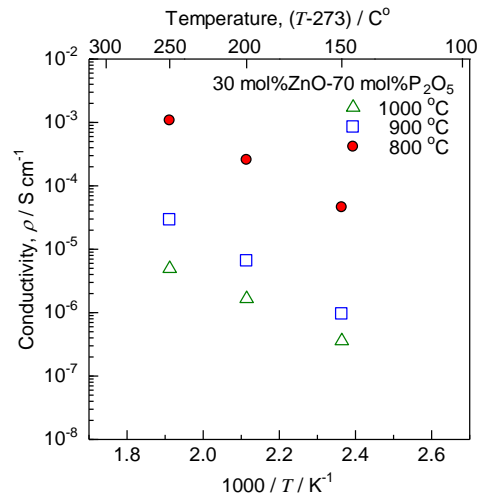


図6 プロトン導電率の温度依存性(2)

電率の変化について調べた。図3は、 $800^\circ\text{C}$ で合成した  $(30-x)$  mol%BaO- $x$  mol%ZnO-70 mol% $\text{P}_2\text{O}_5$  ガラスの  $^{31}\text{P}$  NMR スペクトルである。ピーク強度は  $Q_p^2$  ピークで規格化した。0, -12, -30 ppm 付近に明瞭なピークがあり、-40 ppm 以下にショルダーピークをもつスペクトルが観測された。それぞれ、架橋酸素数 0, 1, 2, 3 ( $Q_p^0, Q_p^1, Q_p^2, Q_p^3$  構造) の P に対応している。最も面積が大きいのは  $Q_p^2$  ピークであり、BaO-ZnO- $\text{P}_2\text{O}_5$  ガラスの基本骨格はメタリン酸構造であることを示している。 $x \leq 25$  では、 $x$  の増加に伴って  $Q_p^3$  ピーク面積が減少し、 $Q_p^2$  ピーク面積が増加した。これは、Zn 置換によって分岐構造から鎖状構造に変化したことを示唆している。非架橋酸素はカチオンである添加元素またはプロトンと結合するため、添加元素濃度が同じ場合、非架橋酸素の増加はプロトン濃度が増えたことを意味する。Ba を Zn で全置換した  $x = 30$  では  $Q_p^2$  ピーク面積が減少し、 $Q_p^0$  ピーク面積が増加した。これ

は、P-O 結合がさらに切断され、遊離リン酸が生成したことを示している。

図4は、 $800^\circ\text{C}$ で合成した  $(30-x)$  mol%BaO- $x$  mol%ZnO-70 mol% $\text{P}_2\text{O}_5$  ガラスの 3% 加湿雰囲気におけるプロトン導電率の温度依存性である。Zn 置換量の増加に伴って、導電率は向上した。ZnO- $\text{P}_2\text{O}_5$  ガラス ( $x = 30$ ) は、BaO- $\text{P}_2\text{O}_5$  ガラス ( $x = 0$ ) よりも 2~3 桁高い値を示し、 $250^\circ\text{C}$  で  $1 \times 10^{-3}$  S/cm に達した。これは、非架橋酸素の増加によってプロトン濃度も増加したためであると考えられる。導電率のアレニウスプロットの傾きから  $x = 0, 15, 25, 30$  の活性化エネルギーを求めると、それぞれ 91, 94, 66, 58 kJ/mol となった。分岐構造から鎖状構造に変化したことによってプロトン移動度が向上したことを示唆している。

次に、最も導電率の高かった 30 mol%ZnO-70 mol% $\text{P}_2\text{O}_5$  ガラスについて、合成温度の効果を調べた。図5は、 $^{31}\text{P}$  NMR スペクトルである。 $1000^\circ\text{C}$ で合成したガラスは、ほぼ  $Q_p^2, Q_p^3$  か

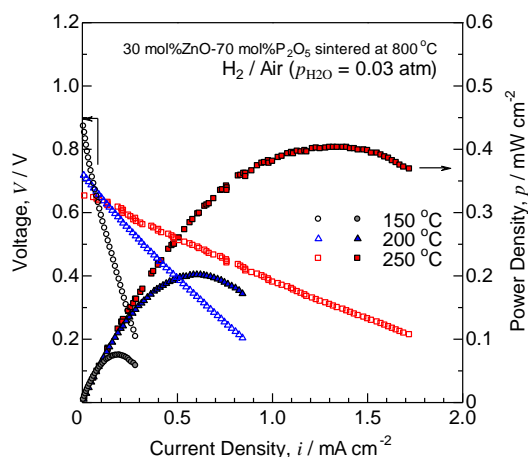


図7 水素-酸素燃料電池特性

ら成っているが、合成温度の低下とともに  $Q_p^2$ ,  $Q_p^3$  が減少し、 $Q_p^0$ ,  $Q_p^1$  が増加した。合成温度が低いと縮合が進まず、リン酸直鎖が短くなることが考えられる。

図6は、800, 900, 1000°Cで合成した 30 mol%ZnO-70 mol%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラスの3%加湿雰囲気中におけるプロトン導電率の温度依存性である。同組成であるにもかかわらず、合成温度を1000°Cから800°Cに下げると、導電率が2桁以上向上した。導電率のアレニウスプロットの傾きから800, 900, 1000°Cの活性化エネルギーを求めると、それぞれ48, 63, 58 kJ/mol とほぼ同じ値になった。これは、ガラス組成が同じであるため、プロトン移動度がほとんど変化しなかったことを意味している。従って、合成温度の低下に伴う導電率の向上は、ガラス内のプロトン濃度の増加に起因していると考えられる。

最後に、本研究で最も導電率の高かった800°Cで合成した 30 mol%ZnO-70 mol%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラスを用いて、燃料電池特性の評価を行った。図7は、厚さ0.91 mmのガラス電解質とPt/C電極から成る燃料電池の電流-電圧、出力特性である。燃料は3%加湿水素、酸化剤は3%加湿空気を用いた。温度の上昇とともに出力が向上し、250°Cにて最大出力0.4 mW/cm<sup>2</sup>を得た。一方、開回路起電力は150°Cで約0.9 Vであったものの、250°Cで0.65 Vまで低下した。800°Cで合成した 30 mol%ZnO-70 mol%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラスでは、<sup>31</sup>P NMR スペクトルにおいて遊離リン酸に起因する  $Q_p^0$  ピークが検出されたことから、高温では化学的に不安定になり、ガスの透過性が增大してしまったことが考えられる。今後は、化学的安定性の改善に取り組むとともに、導電率のさらなる向上や電解質の薄膜化、電極の高活性化などによって、実用レベルのリン酸塩ガラス電解質の実現を目指す。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

- ① H. Sumi, Y. Fujishiro, T. Oine, K. Kasuga, "Correlation between Protonic Conductivity and Structure of Phosphate Glasses for Intermediate Temperature Fuel Cells", ECS Transactions, 査読あり, Vol.50, 印刷中

[学会発表] (計4件)

- ① 鷺見 裕史, 藤代 芳伸, 中野 雄貴, 春日 敏宏, "リン酸塩ガラス電解質のプロトン導電率向上に向けた基礎的検討", 電気化学会第80回大会, 2013年3月31日, 東北大学(宮城県)
- ② H. Sumi, Y. Fujishiro, T. Oine, K. Kasuga, "Correlation between Protonic Conductivity and Structure of Phosphate Glasses for Intermediate Temperature Fuel Cells", 222nd ECS Meeting, 2012年10月10日, ハワイ・コンベンションセンター(米国)
- ③ 鷺見 裕史, 藤代 芳伸, 大稲 高裕, 春日 敏宏, "リン酸塩ガラスの構造とプロトン伝導性", 電気化学会第79回大会, 2012年3月30日, アクティシティ浜松(静岡県)
- ④ 大稲 高裕, 前田 浩孝, 春日 敏宏, 鷺見 裕史, 藤代 芳伸, "プロトン伝導性リン酸亜鉛ガラスの構造に及ぼすバリウム添加の効果", 日本セラミックス協会2012年年会, 2012年3月20日, 京都大学(京都府)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

鷺見 裕史 (Hirofumi SUMI)

独立行政法人産業技術総合研究所・先進製造プロセス研究部門・研究員

研究者番号: 80613257